

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of

Yoshihiro MIKURIYA et al.

Application No.: Unassigned

Filing Date: March 3, 2004

Title: POSITIVELY CHARGEABLE TONER

Group Art Unit: Unassigned

Examiner: Unassigned

Confirmation No.: Unassigned

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Japan

Patent Application No(s): 2003-329674

Filed: September 22, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

By

Platon N. Mandros

Registration No. 22,124

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

Date: March 3, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 9 月 2 2 日

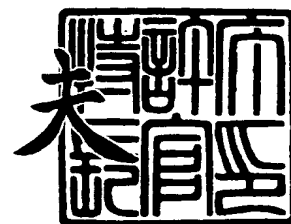
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 2 9 6 7 4  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 3 2 9 6 7 4 ]

出 願 人  
Applicant(s): ミノルタ株式会社

2 0 0 4 年 1 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願  
【整理番号】 191324  
【提出日】 平成15年 9月22日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03G 9/08  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ  
                        ルタ株式会社内  
    【氏名】 御厨 義博  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ  
                        ルタ株式会社内  
    【氏名】 安野 政裕  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000006079  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル  
    【氏名又は名称】 ミノルタ株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100086405  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 河宮 治  
    【電話番号】 06-6949-1261  
    【ファクシミリ番号】 06-6949-0361  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100103115  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 北原 康廣  
    【電話番号】 06-6949-1261  
    【ファクシミリ番号】 06-6949-0361  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 163028  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0113154

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

少なくともアミノ基含有モノマーを含む重合性モノマーを重合させてなる樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で凝集／融着させてなるトナー粒子を含有する正帯電性トナーであって、トナーのアミン価が  $5 \sim 35 \text{ KOHmg/g}$  であることを特徴とする正帯電性トナー。

## 【請求項 2】

樹脂粒子が中心部に順次、中間層および外層を積層してなる 3 層構造を有し、少なくとも中間層としての樹脂が構成モノマーとしてアミノ基含有モノマーを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の正帯電性トナー。

## 【請求項 3】

樹脂粒子が中心部に順次、中間層および外層を積層してなる 3 層構造を有し、中間層としての樹脂および中心部としての樹脂が構成モノマーとしてアミノ基含有モノマーを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の正帯電性トナー。

## 【請求項 4】

中間層および中心部のアミノ基含有モノマーの含有割合がそれぞれ  $2 \sim 38$  重量%であることを特徴とする請求項 3 に記載の正帯電性トナー。

## 【請求項 5】

着色剤粒子がアミノ系シランカップリング剤によって分散されて使用されることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の正帯電性トナー。

【書類名】明細書

【発明の名称】正帯電性トナー

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法に用いられる正帯電性トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

正帯電性トナーとしては、例えば、スチレン-アクリル系樹脂等の結着樹脂とニグロシン染料、4級アンモニウム塩あるいはトリフェニルメタン等の正荷電制御剤とオフセットを防止するためのワックスとを熔融・混練・粉碎して得られた粉碎トナーが一般に知られている。このようなトナーには十分な正の帯電性を付与するために、通常、結着樹脂100重量部に対して3～7重量部程度の正荷電制御剤が添加されている。しかしながら、このような正帯電性トナーを、磁性キャリアとともに使用する二成分現像剤に使用した場合、長期間繰り返し使用する間に磁性キャリア表面に正荷電制御剤がスペントし、キャリアのトナーに対する摩擦帯電能（トナーの帯電性）が低下して画像の非画像部にトナーカブリが生じるという問題があった。また、荷電制御剤としてはニグロシン染料がよく使用されているが、そのような染料系の荷電制御剤は色が黒っぽく、カラー化にそぐわないという問題があった。

【0003】

このような問題を解消するために、粉碎法において、正荷電制御剤に替えて、例えば正荷電制御樹脂を添加する技術が知られている（例えば特開平10-33358号公報）。しかしながら、トナーは粉碎法によって製造され、ワックスの添加量が制限されるため、オフセットを十分に防止することができず、トナーの定着性に問題があった。定着性を向上させるべくワックスの添加量を増量すると、ワックスがトナー表面により出やすくなるため、トナーの帯電性が問題となった。

このように正帯電性の粉碎トナーにおいては定着特性と帯電特性のバランスをとるのが難しいという欠点があり、それが粉碎型トナーでの大きな課題となっていた。

【0004】

一方、近年では定着方式においてオイルレス化や省エネルギー化が要求されており、それらの機能を湿式重合トナーに付与した提案が数多くなされている。湿式重合トナーとはいわゆる乳化重合法や懸濁重合法等の湿式重合法によって製造されたトナーであり、そのようなトナーにおいては粉碎トナーと比較してある程度は多くのワックスを帯電性への悪影響を招くことなく含有させることができる。

現在では、それらの要求の中でも特に、省エネルギー定着をターゲットにした低温定着設計が各社でも頻繁に進められおり、それらに対する新規技術の提案が数多くなされているが、以下のような欠点を有している。

【0005】

トナーの低温定着を達成するには大きく分けて二つのアプローチがある。一つ目は樹脂を低粘度化する事であり、二つ目は含有するワックスの融点を下げて添加量をさらに増量することである。しかしながら、これらの処方に通ずるのはトナーとしての粘性を大きく下げってしまうことである。そのため、樹脂の粘度低下やワックスの低融点化による耐熱保管性および耐ブロッキング性の低下、更にはワックスの増量による帯電特性およびクリーニング性の低下を引き起こすなどの問題を引き起こしている。

【0006】

これらの問題はトナー構成をカプセル構造やコアシェル構造等に改良することで、ある程度は解消できる。例えば、乳化重合法で製造可能なスチレンアクリル共重合組成においては、内郭層の分子量を小さめにし、外殻層の分子量を大きめにすることでトナー外殻層の粘性が向上し、トナーの耐熱保管性および耐ブロッキング性を改善することができる。しかしながら、このようなトナー構成を用いた場合でも、解決手法は依然としてトナーの粘性に依存するものであって、粘性成分と弾性成分とのバランスで樹脂を設計するため、

低温定着重視の設計を進めると弾性機能が低下し、オイルレス定着時の定着分離性能や耐オフセット性能は確実に低下する。

【0007】

また、樹脂の粘弾性機能を触らずにワックスの融点と添加量で制御を試みた場合にもトナーとしての粘弾性機能は樹脂と同様に变化してしまうため、樹脂の粘弾性機能制御における課題が発生する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、従来のトナーにおいては低温定着を達成するために定着特性の他の特性（定着分離性能や耐オフセット性能）を犠牲にせざるを得ないのが実情である。

【0009】

本発明は低温定着性、定着分離性および耐オフセット性などの定着性、耐熱保管性および帯電性に優れた正帯電性トナーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は少なくともアミノ基含有モノマーを含む重合性モノマーを重合させてなる樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で凝集／融着させてなるトナー粒子を含有する正帯電性トナーであって、トナーのアミン価が5～35 KOHmg/gであることを特徴とする正帯電性トナーに関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の正帯電性トナーは優れた低温定着性と優れた定着分離性および耐オフセット性との両立を達成し、さらには優れた低温定着性、定着分離性および耐オフセット性などの定着性と優れた帯電性との両立も達成する。さらには耐熱保管性にも優れている。本発明の正帯電性トナーは特に、定着温度を比較的低温、例えば、120～130℃に設定された場合でも、良好な定着強度を発揮できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の正帯電性トナーは少なくとも樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で凝集／融着させてなるトナー粒子を含有するものである。

【0013】

本明細書中、「凝集」は、少なくとも複数の樹脂粒子が単に付着することを意図する概念で用いるものとする。「凝集」によって、構成粒子は接触しているものの、樹脂粒子等の溶融による結合は形成されていない、いわゆるヘテロ凝集粒子（群）が形成される。そのような「凝集」によって形成される粒子群を「凝集粒子」と呼ぶものとする。

「融着」は、凝集粒子における個々の構成粒子の界面の少なくとも一部において樹脂粒子等の溶融による結合が形成され、使用、取り扱い単位としての一つの粒子となることを意図する概念で用いるものとする。そのような「融着」がなされた粒子群を「融着粒子」と呼ぶものとする。

「凝集／融着」とは、凝集と融着とが同時あるいは段階的に起こること、または、凝集と融着とを同時あるいは段階的に起こさせる行為をいう。

【0014】

本発明においては樹脂粒子の構成モノマーとしてアミノ基含有モノマーを含有させることにより、トナーの所定のアミン価を達成し、結果として正帯電性を維持しつつ、優れた低温定着性と優れた定着分離性および耐オフセット性との両立を有効に達成する。すなわち、本発明においては、樹脂の粘性を必要以上に下げたり、ワックスの融点を下げたり、またはワックスの含有量を必要以上に増量したりしてトナーの粘弾性を大きく変えなくても、樹脂粒子の構成モノマーとしてアミノ基含有モノマーを含有させてトナーの所定のアミン価を達成することにより低温定着性が向上するので、たとえオイルレス定着時であっ

ても優れた定着分離性および耐オフセット性を確保できる。しかも正帯電性を確保できる。アミノ基含有モノマーを含有させること、およびトナーが所定のアミン価を有することによる低温定着性向上のメカニズムの詳細は明らかではないが、トナーと記録媒体（紙）との間、特にトナーにおけるアミノ基含有モノマー由来のアミノ基と紙表面の水酸基との間で水素結合が生成され、親和性が向上することに起因するものと考えられる。またアミン価を所定の範囲とすることによって、結着樹脂や着色剤とワックスとの親和性も向上し、トナー粒子中での着色剤およびワックスの分散性が向上する。そのため、トナーの帯電性や耐熱保管性への影響を抑えながら低温定着性、定着分離性および耐オフセット性などの定着性の向上を有効に図ることができ、結果として正帯電性を確保しつつ、優れた定着性と優れた帯電性との両立が可能となる。さらには画像濃度を有効に上げることができる。さらにアミノ基含有モノマーを含有させてもトナーの耐吸湿性はほとんど低下しないので、環境変動によっても安定して良好な画像を形成可能である。トナーと紙との親和性の向上を目的としてアミノ基含有モノマーの代わりにカルボキシル基含有モノマー等を使用することも考えられるが、カルボキシル基含有モノマーを含有させると、それほど低温定着性は向上せず、トナーの耐吸湿性が低下し、特に高湿環境下においてカブリが発生する。

#### 【0015】

本発明のトナーのアミン価は5～35 KOHmg/g、好ましくは5.5～35 KOHmg/g、より好ましくは6～28 KOHmg/gである。アミン価が小さ過ぎると、トナーと紙との親和性の向上効果が小さ過ぎるために、低温定着性を有効に向上させることができない。また正帯電性トナーとしての優れた帯電性を確保できない。アミン価が大き過ぎると、帯電レベルの上昇が起り易く、帯電レベルが不安定になりカブリの原因となりやすい。また耐熱保管性および耐吸湿性が低下し易い傾向がある。さらに樹脂粒子の凝集性が安定しないために粒度分布がシャープになり難い傾向がある。

#### 【0016】

本明細書中、アミン価は以下に示す方法によって測定された値である。すなわち、試料約1gを秤量し、トルエン20mlを加えて溶解し、イソプロピルアルコール20mlおよびブロムフェノールブルー溶液を数滴加えて、1/10N塩酸イソプロピルアルコール溶液で滴定し、終点までの滴定量を読み取る。この滴定量から下記の計算式によりアミン価を算出する。下記式中fは1/10N塩酸イソプロピルアルコール溶液のファクター（力価）である。

#### 【0017】

【数1】

$$\text{アミン価} = \frac{\text{滴定量 (ml)} \times f \times 5.61}{\text{試料の秤取量 (g)}}$$

#### 【0018】

本発明においてはさらにトナーの酸価を0.1～30 KOHmg/g、好ましくは0.1～20 KOHmg/g、より好ましくは0.1～10 KOHmg/gとすることによって、トナー粒子中での着色剤およびワックスの分散性をより向上させることができる。そのため、定着性の向上をより一層有効に図ることができ、さらには画像濃度をさらに有効に上げることができる。

#### 【0019】

本発明のトナーの全窒素量は通常、0.5～3.0%、好ましくは0.6～2.5%である。

トナーの全窒素量はトナー中に存在する全窒素原子のトナー全量に対する重量割合である。トナーの全窒素量は、トナーを酸素雰囲気中で高温加熱し、NOX（気体状の窒素酸化物）に熱分解した後に微量炭素分析装置（TN-10；三菱化学社製）によって測定可能である。トナーの全窒素量は上記装置によって測定されなければならないというわけではない。

。上記装置と同様の原理・原則に基づいてトナーの全窒素量を測定可能な装置であれば、いかなる装置によって測定されてもよい。

#### 【0020】

本発明のトナー粒子を構成する樹脂粒子はアミノ基含有モノマーと他の重合性モノマーとの重合体樹脂からなっている。

#### 【0021】

アミノ基含有モノマーはアミノ基を含有し、かつラジカル重合可能なモノマーであり、例えば、アミノ基を含有するアクリレート類、メタクリレート類、スチレン類、アリル類、ビニル類およびジエン類等が挙げられる。本発明においてアミノ基としては、未置換のアミノ基またはアミノ基の水素原子の1個または2個がそれぞれ、他の置換基、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基等で置換されている置換アミノ基であってもよく、さらには環状アミノ基であってもよい。環状アミノ基として、例えば、ピリジル基、キノリル基、カルバゾリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピペリジル基、ピロリドン環含有基、ラクタム環含有基等が挙げられる。

#### 【0022】

そのようなアミノ基含有モノマーの具体例として、例えば、N-メチルアミノエチルアクリレート、N-エチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジブチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリレート等の置換アミノ基含有アクリレート類、アミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルアミノエチルメタクリレート、N-エチルアミノエチルメタクリレート、2-N,N-ジシクロヘキシルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジブチルアミノエチルメタクリレート、2-フェニルアミノエチルメタクリレート、2-ベンジルアミノエチルメタクリレート等の置換アミノ基含有メタクリレート類、アミノスチレン、ジメチルアミノエチルスチレン、N-メチルアミノエチルスチレン、ジメチルアミノエトキシスチレン類等のアミノスチレン類、アリルアミン、アリルメチルアミン等のアリルアミン類、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-メチル-6-ビニルピリジン、5-エチル-2-メチルピリジン、2,6-ジメチル-5-ビニルピリジン等のビニルピリジン類、2-ビニルピペリジン等のビニルピペリジン類、2-ビニルピロール等のビニルピロール類、4-ビニルキノリン等のビニルキノリン類、その他のビニルカルバゾール類、ビニルイミダゾール類、ビニルピラゾリン類、アリルキノリン類、ビニルアミン類、N-ビニルピロリドン等のビニルピロリドン類、N-ビニルラクタム、N-ビニルカプロラクタム等のビニルラクタム類等が挙げられる。中でも置換アミノ基含有アクリレート類、置換アミノ基含有メタクリレート類が好ましい。

#### 【0023】

アミノ基含有モノマーの含有量は、得られるトナーが所定のアミン価を有する限り特に制限されないが、通常は樹脂粒子を構成する全モノマーに対して4～30重量%、好ましくは5～30重量%、より好ましくは5～20重量%である。

#### 【0024】

他の重合性モノマー（以下、単に重合性モノマーという）としては、トナー用結着樹脂として使用される付加重合型樹脂を形成可能なモノマーであれば特に制限されず、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-ノニルスチレン、p-フェニルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロ



キシエチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル類、シクロヘキセン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル等を挙げることができる。

#### 【0025】

重合性モノマーとして酸性極性基を有する酸モノマーも使用可能である。酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸等のカルボキシル基を有するモノマー、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有するモノマー等が挙げられる。

#### 【0026】

本発明では重合性モノマーとして、置換アミノ基含有アクリレート類（および／または置換アミノ基含有メタクリレート類）、スチレン、およびアクリル酸エステル（および／またはメタクリル酸エステル）が、酸モノマーとしてアクリル酸、メタクリル酸が好適に使用される。

#### 【0027】

また重合性モノマーとして架橋型モノマーも使用可能である。架橋型モノマーとして、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル、ブタジエン、イソプレン等の不飽和結合を 2 個以上有する化合物が挙げられる。

#### 【0028】

樹脂粒子を構成する重合体樹脂の重量平均分子量（Mw）は、通常 15,000～500,000 とされ、好ましくは 20,000～200,000、更に好ましくは 25,000～150,000 とされる。軟化点は、通常 90～140℃ とされ、好ましくは 100～130℃、更に好ましくは 110～120℃ とされる。

#### 【0029】

本発明において樹脂粒子はいかなる構造を有していても良く、例えば、1 段階で重合を行ってなる単一構造を有していても良いし、または多段階で重合を行って樹脂を多層化してなる複合構造を有していても良い。本発明においては、製造性及び得られるラテックスの分子量設計の幅が広がるという観点から、樹脂粒子は中心部に順次、中間層および外層を積層してなる 3 層構造を有することが好ましい。樹脂粒子が多層化された複合構造を有する場合、当該粒子全体についてのアミノ基含有モノマー含有量および重量平均分子量がそれぞれ前記範囲内であればよい。

#### 【0030】

樹脂粒子が複合構造を有する場合、アミノ基含有モノマーはトナーのアミン価が前記範囲内である限り、いずれの層に含有されていてもよいが、トナーの帯電上昇を抑制する観点から粒子表面を形成する最外層に含有されないことが好ましい。

#### 【0031】

特に樹脂粒子が中心部に順次、中間層および外層を積層してなる 3 層構造を有する場合、アミノ基含有モノマーは低温定着性をより向上させる観点から少なくとも中間層としての樹脂に構成モノマーとして含有されることが好ましく、より好ましくは中間層としての樹脂および中心部としての樹脂に含有される。アミノ基含有モノマーが中間層および中心部に含有される場合は低温定着性をより一層向上させる観点から、中間層および中心部のアミノ基含有モノマーの含有割合がそれぞれの層の全構成モノマーに対して 2～38 重量%であることが好ましい。中間層のアミノ基含有モノマーの含有割合は、中間層を構成する樹脂の全構成モノマーに対するアミノ基含有モノマーの重量割合であり、より好ましくは 4～36 重量%、特に 10～30 重量%である。中心部のアミノ基含有モノマーの含有割合は、中心部を構成する樹脂の全構成モノマーに対するアミノ基含有モノマーの重量割合であり、より好ましくは 4～36 重量%、特に 10～30 重量%である。

#### 【0032】

樹脂粒子が複合構造を有する場合、樹脂粒子の形成容易性、樹脂粒子と着色剤粒子、特にカーボンブラックとの凝集性の観点から、粒子表面を形成する最外層には構成モノマー

として前記酸モノマーが含有されることが好ましい。最外層における酸モノマーの含有量はトナーの酸価が前記範囲内である限り特に制限されないが、耐吸湿性および帯電性の向上の観点からは、最外層の全構成モノマーに対して0.1～10重量%、特に0.1～5重量%が好ましい。

一方、他の層、例えば、樹脂粒子が3層構造を有する場合における中間層および中心部には、耐吸湿性および帯電性のさらなる向上の観点から、酸モノマーは含有されないことが好ましい。

#### 【0033】

樹脂粒子がいかなる構造を有する場合であっても、樹脂粒子における酸モノマーの含有量は通常、全構成モノマーに対して0～1.5重量%、特に0～0.5重量%である。

#### 【0034】

樹脂粒子が3層構造を有する場合、個々の層の重量平均分子量は樹脂粒子全体の重量平均分子量が前記範囲内であれば特に制限されないが、通常は以下の重量平均分子量を有する。

中心部の重量平均分子量；160,000～500,000；

中間層の重量平均分子量；20,001～159,999；

外層の重量平均分子量；15,000～20,000。

#### 【0035】

樹脂粒子はいわゆる乳化重合法または懸濁重合法等の湿式法、好ましくは乳化重合法によって製造可能である。乳化重合法を採用するに際して詳しくは、所定のモノマーを含む重合組成物を、重合開始剤含有の水系媒体に逐次、添加分散し、加熱により重合を進行させる。複数のモノマーは別々に加えても良いし、予め複数のモノマーを混合しておいて添加しても良い。また、モノマーはそのまま添加しても良いし、予め水や界面活性剤等と混合、調製した乳化液として添加することもできる。重合温度および重合時間は、重合反応が起こる範囲で適宜設定することができる。樹脂粒子の粒子径は、重量平均粒径で50～500nmの範囲にあることが好ましい。

#### 【0036】

樹脂粒子として多層化した複合樹脂粒子を得る場合には、乳化重合法等による多段重合法を採用することが好ましい。すなわち、複合樹脂粒子を製造するに際しては、乳化重合法等の常法に従って樹脂粒子（中心部）を形成し、当該樹脂粒子の分散系液に所定のモノマーを含む重合組成物を追加して添加し、重合を行うことで多層化（複合化）する方法を採用することが好ましい。3層以上の多層構造を形成する場合は上記の追加添加—重合を繰り返し、必要により水系媒体も追加すればよい。特に、複合樹脂粒子が3層構造を有する場合は、ワックスの離脱防止による帯電性向上の観点から、中間層用重合組成物にワックスを溶解または分散することにより、中間層にワックスを含有させることが好ましい。

#### 【0037】

重合組成物には前記したモノマーのほかに、通常は、重合体の分子量調整のために必要に応じて公知の連鎖移動剤が含有される。連鎖移動剤の具体的な例としては、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ジイソプロピルキサントゲン、四塩化炭素、トリクロロプロモメタン、オクタンチオール、ステアリルチオールや*n*-オクチル3-メルカプトプロピオネート、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、エチレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）等が挙げられる。連鎖移動剤は単独又は二種類以上の併用でもよい。

#### 【0038】

乳化重合法で用いられる重合開始剤は水溶性を有する限り特に制限されず、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、及び、これら過硫酸塩を一成分として酸性亜硫酸ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤、過酸化水素、4,4'-アゾビスシアノ吉草酸、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の水溶性重合開始剤、及び、これら水溶性重合性開始剤を一成分として第一鉄塩等の還元剤と組み合わせたレドックス開始剤系、過酸化ベンゾイル

、2, 2'-アゾビス-イソブチロニトリル等が用いられる。これら重合開始剤はモノマー添加前、添加と同時に、添加後のいずれの時期に重合系に添加しても良く、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせても良い。

#### 【0039】

水系媒体には通常、界面活性剤が含有される。界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも一種を用いる。これらの界面活性剤は二種以上を併用してもよい。この中で特にアニオン系界面活性剤を主として用いることが好ましい。

カチオン系界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

アニオン系界面活性剤の具体例としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリアルアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウムなど）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムなど）などのイオン性界面活性剤を好適なものとして例示することができる。また、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキシド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールとのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキシドとのエステル、ソルビタンエステルなどのノニオン性界面活性剤も使用することができる。

これらの界面活性剤は乳化重合時の乳化剤として使用されるが、他の工程または使用目的で使用してもよい。

#### 【0040】

ワックスとしては、種々の公知のものを例示することができる。このようなワックスの具体例としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン、グラフト化ポリエチレン、グラフト化ポリプロピレン等のオレフィン系ワックス、ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、水添ひまし油、カルナバワックス等の植物系ワックス、ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン、アルキル基、フェニル基を有するシリコン系ワックス、ステアリン酸等の高級脂肪酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、長鎖脂肪酸アルコール、ペンタエリスリトール等の長鎖脂肪酸多価アルコール、及びその部分エステル体、パラフィン系ワックス、フィッシュアトロブシェワックス等が例示される。

#### 【0041】

本発明のトナーを構成する好適なワックスとして、下記一般式(1)で示される結晶性のエステル化合物（以下、「特定のエステル化合物」という。）からなるものを挙げるることができる。

一般式(1)： $R^1 - (OCO - R^2)_n$

(式中、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40の炭化水素基を示し、 $n$ は1～4の整数である。)

#### 【0042】

特定のエステル化合物を示す一般式(1)において、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。炭化水素基 $R^1$ の炭素数は1～40とされ、好ましくは1～20、更に好ましくは2～5とされる。炭化水素基 $R^2$ の炭素数は1～40とされ、好ましくは16～30、更に好ましくは18～26とされる。また、一般式(1)において、 $n$ は1～4の整数とされ、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは4とされる。特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水

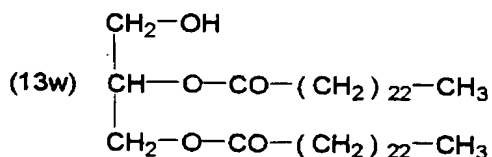
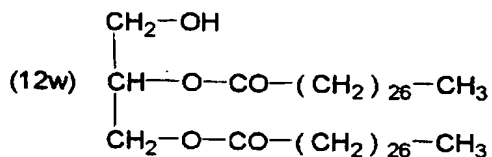
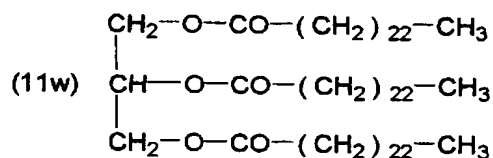
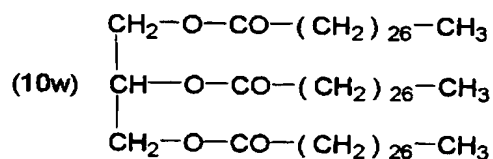
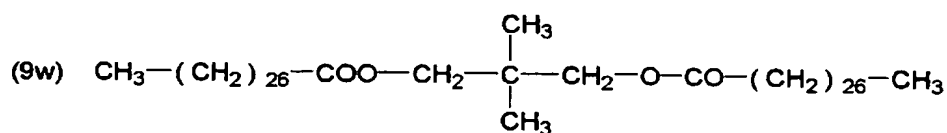
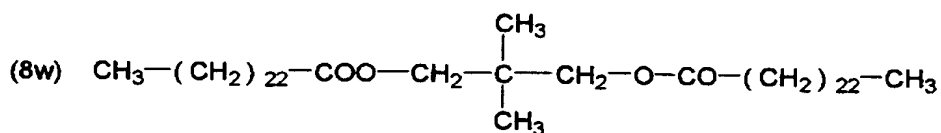
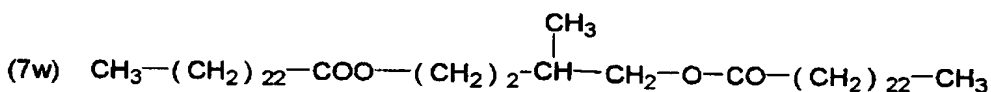
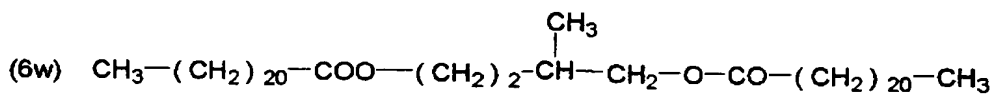
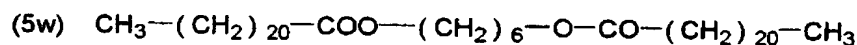
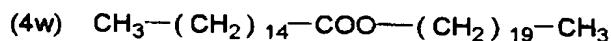
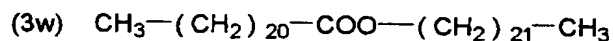
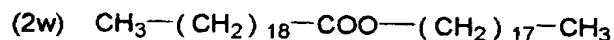
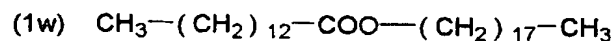
縮合反応により好適に合成することができる。

【0043】

特定のエステル化合物の具体例としては、下記式(1w)～(22w)に示す化合物を例示することができる。

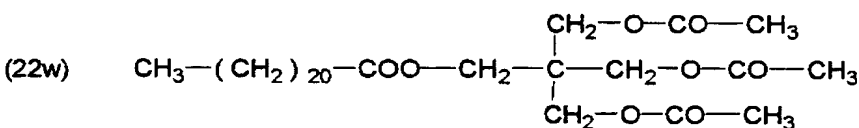
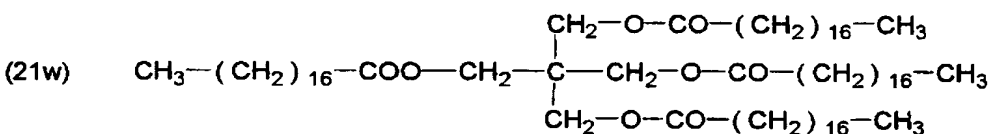
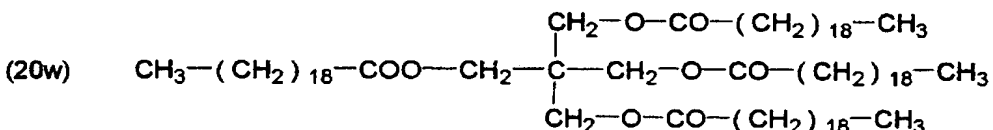
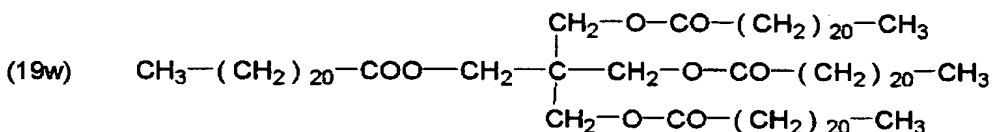
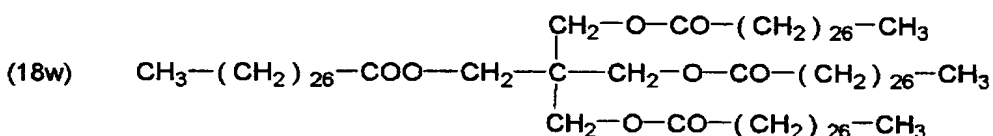
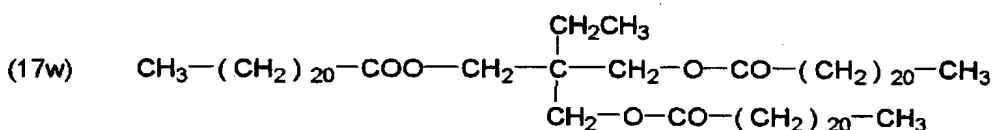
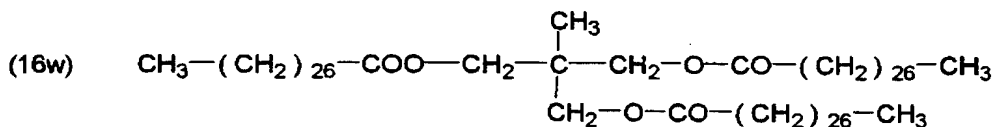
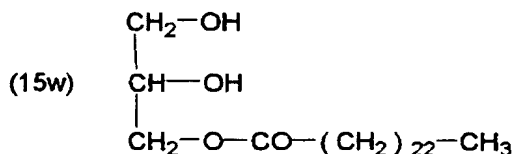
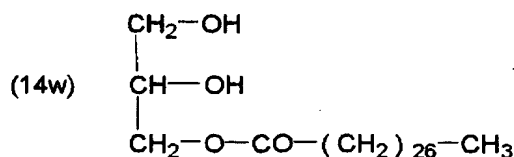
【0044】

【化1】



【0045】

## 【化2】



## 【0046】

これらのワックスの中で低温定着性を改善するためにより好ましいのは、融点が100℃以下のワックスであり、更に好ましいワックスの融点は50～100℃の範囲、特に好ましいのは55～90℃の範囲である。融点が100℃を越えると定着温度低減の効果が乏しくなる。

## 【0047】

本発明のトナーを構成するトナー粒子は少なくとも樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で塩析により凝集／融着させてなる。樹脂粒子としてはアミノ基含有モノマーを構成モノマーとして含有する上記樹脂粒子とともにアミノ基含有モノマーフリー樹脂粒子が使用されてもよい。アミノ基含有モノマーフリー樹脂粒子は、アミノ基含有モノマーを構成モ

ノマーとして含有しないこと以外、アミノ基含有モノマーを含有する上記樹脂粒子と同様である。アミノ基含有モノマーフリー樹脂粒子を使用する場合、得られるトナーが所定のアミン価を有する程度に、使用される全樹脂粒子を構成する全モノマーに対するアミノ基含有モノマーの量が前記範囲内であればよい。水系媒体中には樹脂粒子と着色剤粒子のほかにワックス粒子および荷電制御剤粒子などのトナー構成材料が添加され、樹脂粒子や着色剤粒子とともに凝集／融着されてもよい。

#### 【0048】

塩析は例えばコロイドに関する文献・書籍や高分子刊行会発行、室井宗一著「高分子ラテックスの化学」第6章以降に詳細に記載されており、溶媒中の分散粒子の電気2重層を圧縮させて粒子を凝集させるための手段である。本発明においては塩析を起こすために通常、凝集剤が用いられる。

#### 【0049】

凝集剤としては、樹脂粒子の極性官能基の極性、樹脂粒子分散液や樹脂粒子とともに凝集される着色剤粒子などの分散液に用いられる界面活性剤と逆極性の界面活性剤の他、2価以上の無機金属塩を好適に用いることができる。一般的に、価数が高いほど凝集力は増大するため、樹脂粒子の凝集スピードや製造プロセスの安定性を考慮して凝集剤は選択される。凝集剤の具体例としては、例えば、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどの金属塩、及び、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属塩重合体などが挙げられる。

#### 【0050】

凝集剤を添加するに当って、一般的には系内での急激な凝集を抑制する観点から分散系の温度は40℃以下に保つことが好ましい。温度が40℃を越える条件で凝集剤を添加すると急速な凝集が起こり、粒径制御が困難となったり、得られた粒子のかさ密度が低く問題となる場合がある。更にその後、通常は、加熱して粒子の凝集と融着を同時進行させて融着粒子（トナー粒子）を生成させる。攪拌は通常の公知の攪拌装置、例えばパドル翼、イカリ翼、三枚後退翼、マックスブレンド翼、ダブルヘリカル等を有する反応槽で行っても良いし、ホモジナイザー、ホモミキサー、ヘンシェルミキサー等を用いることもできる。攪拌の回転数は、系が乱流状態となるように設定されることが好ましい。

#### 【0051】

凝集（塩析反応）による粒径成長は、分散液のpHと温度を調節することにより、比較的容易に制御することが可能である。pHの値は反応系のゼータ電位や等電点、また使用する凝集剤の種類・量、界面活性剤の種類・量、目標とするトナーの粒径によって変わるため一義的には定義できないが、例えばアルミニウム系凝集剤を用いる場合、塩析作用を効果的に発現させるpHは2～6であり、マグネシウム系凝集剤の場合はpH7～12とされる。

#### 【0052】

反応温度についてもpHと同様、一義的に定義することはできないが、40～95℃の範囲で粒径成長が制御できる条件であることが好ましい。この範囲よりも高い温度では、凝集と融着の同時進行により形状がほぼ真球状となりやすく形状制御性に欠ける為好ましくない。反応は、所定の温度で少なくとも10分以上保持し、より好ましくは20分以上保持することにより所望の粒径のトナー粒子とする。反応温度が樹脂のTgよりも低ければ粒子は凝集するだけで融着は進まず、Tgよりも高ければ粒子の凝集と融着は同時進行する。融着が進まない場合、融着は、凝集の後に昇温させることにより行うことができる。

#### 【0053】

凝集／融着工程では、所定の温度までは一定速度で昇温してもよいし、段階的に昇温しても良い。系の攪拌翼の回転数を適宜調節してもよい。

粒子の凝集速度や粒径制御については所望の粒径に到達するまで系内の粒子の凝集状態を顕微鏡や粒径測定器などでモニターしながら、反応温度や攪拌回転数を操作することで

行う。そして所望の粒径に到達したときに、系の粒径成長を停止あるいは成長速度を遅くするために凝集力を低下させる操作を行う。

【0054】

系の凝集力を低下させる手段としては、粒子の安定性を増加させる手段や凝集剤の凝集作用を低下させる手段を用いることができる。例えば粒子の安定性を増加させる手段としては系のpHを安定側に調整する（例えば酸性下で凝集させる場合は中性からアルカリ性側に、アルカリ性下で凝集させる場合は中性から酸性側に調整する）方法や上述の界面活性剤を添加するなどの方法が用いられる。また凝集剤の凝集作用を低下させる手段としては価数の異なる金属カチオンを加え、拮抗作用により凝集力を著しく低下させることができる。凝集力を低下させた後に昇温し、融着を促進したり形状を球形側に制御することが可能である。

【0055】

樹脂粒子と共に凝集／融着される着色剤としては、各種の無機顔料、有機顔料および染料を挙げることができる。無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。どのような顔料でも使用することができるが、好適な無機顔料を以下に例示する。黒色の顔料としては、例えば、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。これらの無機顔料は所望に応じて、単独または複数を選択併用することが可能である。

【0056】

有機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。どのような顔料でも使用することができるが、具体的な有機顔料を以下に例示する。

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントレッド15、C.I.ピグメントレッド16、C.I.ピグメントレッド48:1、C.I.ピグメントレッド53:1、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド81:3、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド139、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド149、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド178、C.I.ピグメントレッド184、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド222、C.I.ピグメントレッド238等が挙げられる。

【0057】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C.I.ピグメントオレンジ31、C.I.ピグメントオレンジ43、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー97、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー180等が挙げられる。

グリーンまたはシアン用の顔料としては、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー16、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0058】

染料としてはC.I.ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C.I.ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C.I.ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いることができ、またこれらの混合物も用いることができる。

これらの有機顔料および染料は所望に応じて、単独または複数を選択併用することが可能である。

【0059】

これらの着色剤は前記の界面活性剤の存在下で水中に分散させた分散体の状態のものを  
用いるのが望ましい。着色剤分散体は分散粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のものを用いるのが好ましく、  
より好ましくは $100\sim 500\text{nm}$ の範囲である。

#### 【0060】

着色剤分散体にはトナーの耐吸湿性および生産性（樹脂粒子と着色剤粒子との凝集性）  
の観点からアミノシランカップリング剤が添加されていることが好ましい。すなわち、ア  
ミノシランカップリング剤を添加することによって、分散系での着色剤粒子と樹脂粒子の  
安定性が向上するため、トナーの生産性が向上する。さらには樹脂粒子最外層の酸モノマ  
ーの量を有効に低減できるため、トナーの耐吸湿性が向上する。またアミノシランカップ  
リング剤を添加することによって、好ましくはアミノシランカップリング剤を酸性着色剤  
粒子、特に酸性カーボンブラックと組み合わせて使用することによって、着色剤粒子の分  
散性が向上するので、トナー画像のトナー付着量が比較的少量、例えば、単層で $4\sim 5$ 、  
 $5\text{g}/\text{m}^2$ 、3層重ねで $12\sim 16$ 、 $5\text{g}/\text{m}^2$ であっても優れた画像濃度を達成できる  
。

#### 【0061】

アミノシランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラ  
ン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-ア  
ミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリ  
メトキシシラン等が挙げられる。アミノシランカップリング剤の使用量は特に制限されな  
いが、着色剤に対して $0.1\sim 20$ 重量%、特に $0.1\sim 10$ 重量%が適当である。

#### 【0062】

ワックスを粒子として用いて樹脂粒子とともに凝集／融着させる場合、ワックスは前記  
の界面活性剤の存在下で水中に分散させた分散体の状態のものをを用いるのが望ましい。こ  
のとき、ワックス分散体は $1\mu\text{m}$ 以下の分散粒径を有することが好ましく、より好ましく  
は $100\sim 500\text{nm}$ の範囲である。

#### 【0063】

荷電制御剤としては、公知の任意の正荷電制御剤を単独ないしは併用して用いることが  
できるが、本発明においては荷電制御剤を使用しなくても優れた帯電性が得られるため、  
カラートナーへの適応性の観点から、荷電制御剤は使用しないことが好ましい。本発明に  
おいて正荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩化合物が挙げられる。荷電制御剤は前  
記の界面活性剤等を用いて分散体として使用することができる。

#### 【0064】

以上のようにして得られるトナー粒子の体積平均粒径は $3\sim 10\mu\text{m}$ 、特に $4\sim 7\mu\text{m}$   
であり、次世代の高解像用トナー粒子として有用である。

#### 【0065】

得られたトナー粒子には、通常、洗浄処理、乾燥処理および外添処理がなされる。

洗浄処理工程では、得られたトナー粒子の分散液からトナー粒子を濾別する濾過処理と、  
濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や凝集剤などの付着物を除  
去する洗浄処理とが施される。濾別されたトナー粒子を洗浄する手段は従来公知の洗浄方  
法が用いられ、例えば、濾別されたトナー粒子を攪拌装置を具備した容器中で純水でリス  
ラリー化・攪拌するなどの方法や、減圧濾過や遠心分離濾過中に純水をかける等の方法が  
用いられる。また、このときにトナー粒子中に残存する界面活性剤や金属塩類を溶出／除  
去するために純水で洗浄する前に予め酸性またはアルカリ性の処理を施してもよい。

#### 【0066】

乾燥処理工程では通常、トナー粒子の水分が $1$ 重量%以下、好ましくは $0.6$ 重量%以  
下になるまで乾燥される。

#### 【0067】

外添処理工程では、乾燥処理されたトナー粒子に対して単独あるいは複数種の外添剤が  
添加・混合され、トナーを得る。外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、チタン  
酸ストロンチウム、酸化セリウム等の各種無機酸化微粒子、必要に応じて疎水化処理した



微粒子、ビニル系重合体、ステアリン酸亜鉛やステアリン酸カルシウムなどの金属石鹸等が使用できる。特にフルカレートナーにおいてはプロセスが複雑となるため、流動性、帯電性、転写性、クリーニング性をさらに向上させ得る機能性粒子を添加することが望ましい。外添剤の添加量は、トナー粒子に対して0.05～5重量部の範囲が好ましい。

#### 【0068】

本発明のトナーは前記範囲内のアミン価を有するため、正電荷を有する正帯電性トナーとして有用である。

#### 【0069】

また本発明のトナーは、磁性または非磁性の一成分現像剤または二成分現像剤として使用される。本発明のトナーがキャリアと混合されて二成分現像剤として使用されるとき、キャリアとしては、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0070】

以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。なお、本文中の「部」とは「重量部」を表す。

#### 【0071】

##### <着色剤分散液>

##### (着色剤分散液K1)

モーガルL (CABOT社製) 1kgに界面活性剤 (E27C; 花王社製) 30gおよびアミノシランカップリング剤 (N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン) 20gを加え、ウルトラターラックスで1時間予備混合を行い、着色剤分散液K1 (固形分濃度13.5%)とした。

#### 【0072】

##### (着色剤分散液K2)

モーガルL (CABOT社製) 1kgに界面活性剤 (SDS; 三菱ガス化学社製) 50gを加え、ウルトラターラックスで1時間予備混合を行い、着色剤分散液K2 (固形分濃度13.5%)とした。

#### 【0073】

##### <トナー粒子>

##### (実施例1)

##### (1) 核粒子 (中心部) の形成 (第一段重合)

##### (分散媒1)

ドデシル硫酸ナトリウム	4.05 g
イオン交換水	2500.00 g

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、上記分散媒1を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、フラスコ内の温度を80℃に昇温させた。

##### (単量体溶液1)

スチレン	569.00 g
n-ブチルアクリレート	65.00 g
ジメチルアミノエチルメタクリレート	156.00 g
n-オクチルメルカプタン	16.51 g

この活性剤溶液に、重合開始剤 (過硫酸カリウム) 9.62gをイオン交換水200gに溶解させた開始剤溶液を添加し、上記の単量体溶液1を90分かけて滴下し、この系を80℃にて2時間にわたり加熱、攪拌することにより重合 (第一段重合) を行い、ラテックスを調製した。これを「ラテックス (1H)」とする。ラテックス (1H) の重量平均粒径は70nmであった。

#### 【0074】

##### (2) 中間層の形成 (第二段重合)

## (単量体溶液 2)

スチレン	123.80 g
n-ブチルアクリレート	16.50 g
ジメチルアミノエチルメタクリレート	35.31 g
n-オクチルメルカプタン	0.72 g
WEP-5 (日本油脂社製)	93.80 g

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、上記の単量体溶液 2 を仕込み、80℃に加熱し溶解させて単量体溶液を調製した。

## 【0075】

## (分散媒 2)

$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$	0.60 g
イオン交換水	2700.00 g

一方、上記分散媒 2 を 98℃に加熱し、この分散媒に、核粒子の分散媒である前記ラテックス (1H) を固形分換算で 32 g 添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス (CLEAR MIX)」(エム・テクニク (株) 製) により、単量体溶液 2 を 8 時間混合分散させ、乳化粒子 (油滴) を含む分散液 (乳化液) を調製した。

## 【0076】

次いで、この分散液 (乳化液) に、重合開始剤 (過硫酸カリウム) 6.12 g をイオン交換水 250 ml に溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を 82℃にて 12 時間にわたり加熱攪拌することにより重合 (第二段重合) を行い、ラテックス (ラテックス (1H) 粒子の表面が被膜された構造の複合樹脂粒子の分散液) を得た。これを「ラテックス (1HM)」とする。このラテックスの重量平均粒径は 120 nm であった。

## 【0077】

## (3) 外層の形成 (第三段重合)

上記の様にして得られたラテックス (1HM) に、重合開始剤 (KPS) 8.8 g をイオン交換水 350 ml に溶解させた開始剤溶液を添加し、82℃の温度条件下に、スチレン 350 g、n-ブチルアクリレート 95 g、メタクリル酸 5 g 更にはこの活性剤溶液に n-オクチルメルカプタンを上記単量体に対し 1.0 モル% 加え均一に攪拌したものを一時間かけて滴下した。滴下終了後、2 時間にわたり加熱攪拌することにより重合 (第三段重合) を行った後、28℃まで冷却しラテックス (ラテックス (1H) からなる中心部と、第二段重合樹脂からなる中間層と、第三段重合樹脂からなる外層とを有し、前記第二段重合樹脂層に WEP-5 が含有されている複合樹脂粒子の分散液) を得た。このラテックスを「ラテックス (1HML)」とする。このラテックスの重量平均粒径は 150 nm であった。

## 【0078】

## (4) トナー粒子の形成

ラテックス (1HML) を 250.0 g (固形分換算) と、イオン交換水 900 g と、着色剤分散液 K1 150 g とを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器 (四つ口フラスコ) に入れ攪拌した。容器内の温度を 30℃に調整した後、この溶液に 5 N の水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 10.0 に調整した。

次いで、塩化マグネシウム水和物 65.0 g をイオン交換水 1000 ml に溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて 10 分間かけて添加した。3 分間放置した後に 92℃まで昇温し、融着粒子の生成を行った。その状態で、「コールターカウンター TA-II」にて融着粒子の粒径を測定し、個数平均粒径が  $6.1 \mu m$  になった時点で、塩化ナトリウム 80.4 g をイオン交換水 1000 ml に溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、更に熟成処理として液温度 94℃にて加熱攪拌することにより、粒子の融着及び結晶性物質の相分離を継続させた (熟成工程)。その状態で、「FPIA-2000」にて融着粒子の形状を測定し、形状係数が 0.960 になった時点で 30℃まで冷却し、攪拌を停止した。生成した融着粒子を濾過し、45℃のイオン交換水で繰り返し洗浄を行い、その後、40℃の温風で乾燥することにより、トナー粒子を得た。

## 【0079】

(実施例2～8および比較例1～2)

中心部形成工程、中間層形成工程および外層形成工程において、アミノ基含有モノマーおよび酸モノマーを、各工程でのモノマー全量に対する使用割合が表1に記載の量になるように使用したこと、および着色剤分散液として表1に記載のものを使用したこと以外、実施例1と同様の方法で、トナー粒子を得た。なお、比較例2では融着粒子生成のための昇温時の初期段階で粒径分布が二山ピークになったが、長時間かけて粒径制御を行なって一山ピークに戻しトナー粒子を形成した。

## 【0080】

【表1】

	アミノモノマー含有量			酸モノマー含有量			アミン物性		酸価	着色剤分散液 (アミノシラン カップリング剤)
	中心部	中間層	外層	中心部	中間層	外層	アミン価	全窒素量		
実施例1	20.0%	20.0%	—	—	—	1.1%	15.0	1.5	1.5	K1(有リ)
実施例2	30.0%	30.0%	—	—	—	1.1%	25.0	2.2	1.5	K1(有リ)
実施例3	12.0%	12.0%	—	—	—	1.1%	8.5	0.8	1.5	K1(有リ)
実施例4	20.0%	20.0%	—	—	—	—	15.0	1.5	0	K1(有リ)
実施例5	4.0%	36.0%	—	—	—	1.1%	14.5	1.4	1.5	K1(有リ)
実施例6	36.0%	4.0%	—	—	—	1.1%	14.7	1.45	1.5	K1(有リ)
実施例7	20.0%	20.0%	—	—	—	1.1%	15.0	1.5	1.5	K2(無し)
実施例8	36.0%	4.0%	—	—	—	—	14.7	1.45	0	K2(無し)
比較例1	1.25%	1.75%	—	—	—	1.1%	2.5	0.20	1.5	K2(無し)
比較例2	40.0%	40.0%	40.0%	—	—	1.1%	41	4.0	1.5	K2(無し)

「—」は使用なかったことを示す。

## 【0081】

&lt;トナーの製造例&gt;

トナー粒子に対して疎水性シリカ(RA200HS;日本アエロジル社製)を1重量%となる割合で添加するとともに、疎水性酸化チタン(数平均一次粒子径=20nm、疎水

化度=63)を1重量%となる割合でそれぞれ添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、トナーを製造した。なお、トナー粒子について、疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンの添加によっては、その形状および粒径は変化しなかった。

#### 【0082】

<トナー評価>

(凝集性)

凝集剤添加後、92℃まで昇温する途中の60℃、70℃、80℃、90℃における粒度分布の波形で凝集粒子の安定性を評価した。

○; 温度が上がっても単一のシャープな分布を維持していた;

△; 温度が上がっても若干分布がブロードなみではあるが、単一の分布を維持していた;

×; 昇温初期の段階でラテックス粒子と着色剤粒子とが完全に別れ、二山ピークとなった。

#### 【0083】

(耐熱保管性)

トナー20gをガラス瓶に入れ、50℃の高温下に24hr放置後、そのトナーを目視で確認することにより行なった。

○: 凝集トナーがなく、全く問題なし;

△: 軽い軟凝集が存在するが、軽い力ですぐ解れ、実用上問題ないもの;

×: 強い凝集塊が存在し、容易には解れないもので実用上問題あり。

#### 【0084】

(定着性)

定着器を任意に温度制御できるように改造し、感光体をアモルファスシリコン感光体に替え、電位極性を切り換えて正帯電性トナー用に改造したカラーレーザープリンターmagi color2300DL(ミノルタキューエムエス社製)を用いて評価を行った。なお4つの現像器には同じトナーを充填した。定着器はオイルレス定着機構を採用している。

・オフセット

定着ローラの温度を変化させ、低温側は合計付着量 $15\text{ g/m}^2$ の3層を重ね合わせたベタ画像を画だしし、高温側は付着量 $0\sim 5.0\text{ g/m}^2$ の単色のグラデーション画像を画だしし、定着ローラ通過後の紙上の画像を観察した。いずれの画像においても低温オフセットおよび高温オフセットが発生しない定着温度幅(非オフセット温度幅)によって評価を行った。紙はCF900用標準紙のCFペーパー(坪量 $80\text{ g/m}^2$ )を用いた。オフセットがわずかでも確認できるものは不良とした。

○: 上記非オフセット温度幅が40℃より広いもの;

△: 上記非オフセット温度幅が30℃以上40℃以下のもの;

×: 上記非オフセット温度幅が30℃未満のもの。

#### 【0085】

・定着分離性

上記オフセット評価で、オフセットの発生しない温度の下限値+1.5℃にローラ温度を設定して、MTペーパー(坪量 $64\text{ g/m}^2$ )を用いて、合計付着量 $15\text{ g/m}^2$ の3層重ね合わせベタ画像を画だしした。上記ペーパー上、画像は上下端及び左右端で各5mm欠損させている。定着ローラへの巻き付きが発生せず、通紙できたトナーを「○」、紙は通紙したが、画像に一部ムラが見られたトナーを「△」、定着ローラへの巻き付きが発生し、通紙できなかったトナーを「×」とした。

#### 【0086】

・低温定着性

上記分離性の評価方法において120℃で複写紙上に定着された複写画像を真中から2つに折り曲げてその剥離性を目視にて判断した。

○: 剥離は発生せず、実用上問題なし;

△: 若干剥離が生じるが、実用上問題がない;

×：実用上問題あり。

【0087】

(帯電性)

感光体をアモルファスシリコン感光体に替え、電位極性を切り換えて正帯電性トナー用に改造したカラーレーザープリンターmagicolor2300DL（ミノルタキューエムエス社製）にてL/L環境（低温低湿環境；10℃、15%）の初期およびN/N（20℃、50%）の初期及び2000枚連続複写後（耐久後）に得られた画像を目視で評価した。なお、連続複写は所定のプリントパターンでB/W比が6%の条件で行った。

○：いずれの環境および耐刷枚数においてもカブリの発生がなく問題のないもの；

△：いずれかの環境および耐刷枚数において僅かにカブリの発生がみられるが画像上には見えない；

×：いずれかの環境および耐刷枚数において明らかにカブリの発生があり画像上でも確認できる。

【0088】

(耐吸湿性)

トナーを予め真空乾燥器にて24時間乾燥後、高温高湿環境（30℃・80%）に24時間調湿した後、カールフィッシャー水分計にて水分量Wを測定した。Wは乾燥時のトナー1kgあたりの水分量（mg）である。

○； $W \leq 0.5$

△； $0.5 < W \leq 1.0$

×； $1.0 < W$

【0089】

(画像濃度)

ベタ画像を画出しし、全体の濃度ムラを観察した。

○；画像濃度が一定したベタ画像が得られた；

△；ベタ画像の先端と後端で画像濃度にムラがあるが、許容範囲レベルであった；

×；ベタ画像の先端と後端で画像濃度に大きな差があった。

【0090】

【表2】

	評価							
	凝集性	定着性			帯電	耐熱	耐吸湿性	濃度
		定着分離	低温定着	オフセット				
実施例1	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	△	○	○	○	○	△	△	○
実施例3	○	○	△	○	△	○	○	○
実施例4	△	○	△	○	○	○	○	○
実施例5	△	○	○	○	△	△	△	○
実施例6	△	○	△	○	△	○	△	○
実施例7	△	○	△	○	△	○	○	△
実施例8	△	○	△	△	△	△	△	△
比較例1	△	△	×	△	×	△	△	△
比較例2	×	×	×	×	×	×	×	×

【0091】

<測定方法>

(酸価)

10mgの試料をトルエン50mlに溶解し、0.1μmのメンブランフィルターで着色剤を除去する。0.1%のブロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用いて、予め標定されたN/10水酸化カリウム/アルコール溶液で滴定し、N/10水酸化カリウム/アルコール溶液の消費量から算出した値である。

## 【0092】

(樹脂の分子量)

樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC法）による重量分子量分布として求めたもので、単分散標準ポリスチレンで検量線を作成した換算分子量である。測定条件は、GPC装置としてJASCO TWINCLE HPLCを、検出装置としてSHODEX RI SE-31を、カラムとしてSHODEX GPCA-80M×2とKF-802を、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、流速1.2ml/分の条件での値を示してある。

## 【0093】

(軟化点(Tm))

フローテスター（CFT-500：島津製作所社製）を用い、測定する試料1.0gを秤量し、h1.0mm×φ1.0mmのダイを使用し、昇温速度3.0℃/min、予熱時間180秒、荷重30kg、測定温度範囲60～150℃の条件で測定を行い、上記の試料が1/2流出したときの温度を樹脂軟化点（Tm）とした。

## 【0094】

(樹脂粒子およびラテックスの粒径)

マイクロトラックUPA150（日機装社製）にて測定した。

(トナー粒子の粒径)

マルチサイザーII（ベックマンコールター社製）にて測定した。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 低温定着性、定着分離性および耐オフセット性などの定着性、耐熱保管性および帯電性に優れた正帯電性トナーを提供すること。

【解決手段】 少なくともアミノ基含有モノマーを含む重合性モノマーを重合させてなる樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で凝集／融着させてなるトナー粒子を含有する正帯電性トナーであって、トナーのアミン価が5～35 KOHmg/gであることを特徴とする正帯電性トナー。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 2 9 6 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 6 0 7 9 ]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 7 月 2 0 日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号 大阪国際ビル  
氏 名 ミノルタ株式会社